

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Oktober 2004 (21.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/089961 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07F 7/18**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003450

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. April 2004 (01.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 15 811.1 7. April 2003 (07.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **CONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE GMBH** [DE/DE]; Zielstattstr.20, 81379 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRIEHN, Christoph** [DE/DE]; Urbanstr.15, 81371 München (DE). **KÖHLER, Thomas** [DE/DE]; Lena-Christ-Str.7, 84556 Kastl (DE). **STANJEK, Volker** [DE/DE]; Hofbrunnstr.21, 81479 München (DE). **WEIDNER, Richard** [DE/DE]; Reiserstr.12, 84489 Burghausen (DE). **SCHÄFER, Oliver** [DE/DE]; Waldfriedhofstr.12, 81377 München (DE).

(74) Anwälte: **FRITZ, Helmut** usw.; c/o Wacker-Chemie GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: **ORGANOSILYL FUNCTIONALIZED PARTICLES AND THE PRODUCTION THEREOF**

(54) Bezeichnung: **ORGANOSILYLFUNKTIONALISIERTE PARTIKEL UND DEREN HERSTELLUNG**

(57) Abstract: The invention relates to organosilyl functionalized particles (PS) of general formula (I), $\text{PR}(\text{O}_{(u+t)/2}) [\text{O}_{u/2}(\text{R}^2\text{O})_{v-u} \text{R}^{1-3-v} \text{SiCR}^3_2\text{-A}]_s (\text{O}_{1/2} \text{R}^4)_t$ (I), wherein PR represents a particle radical which comprise atoms selected from amongst metal atoms, silicon atoms and oxygen atoms; A represents a group selected from amongst $\text{R}^5\text{O-}$, $\text{R}^5_2 \text{N-}$, $(\text{R}^5\text{O})_2 \text{OP-}$, $\text{R}^5_2 \text{NC}(\text{O}) \text{NR}^5\text{-}$, $\text{R}^6 \text{OC}(\text{O}) \text{NR}^5\text{-}$, OCN- , $\text{R}^5_2 \text{C=CR}^5\text{-C}(\text{O}) \text{O-}$, R^1 ; R^3 represents hydrogen, an optionally halogen-substituted hydrocarbon radical with 1-18 carbon atoms, R^2 represents an alkyl radical with 1-6 carbon atoms or O-oxaalkyl-alkyl radical with a total of 2-10 carbon atoms, R^4 represents hydrogen, an optionally substituted monovalent hydrocarbon radical with 1-18 carbon atoms, R^5 represents hydrogen, an optionally halogen halogen-, $\text{OR}^2\text{-}$, $\text{NR}^2_2\text{-}$ or epoxy-functional hydrocarbon radical with 1-18 carbon atoms, R^6 represents an optionally halogen-, $\text{OR}^2\text{-}$, $\text{NR}^2_2\text{-}$ or epoxy-functional hydrocarbon radical with 1-18 carbon atoms, s has a value of > 0, t has a value bigger than or equal 0, u has a value of 1, 2 or 3 and v has a value of 1, 2 or 3.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind organosilylfunktionale Partikel (PS) der allgemeinen Formel (I): $\text{PR}(\text{O}_{(u+t)/2}) [\text{O}_{u/2} (\text{R}^2\text{O})_{v-u} \text{R}^{1-3-v} \text{SiCR}^3_2\text{-A}]_s (\text{O}_{1/2} \text{R}^4)_t$, wobei PR einen Partikelrest bedeutet, der Atome, die ausgewählt werden aus Metallatomen und Siliciumatomen, und Sauerstoffatome umfasst, A eine Gruppe ausgewählt aus $\text{R}^5\text{O-}$, $\text{R}^5_2 \text{N-}$, $(\text{R}^5\text{O})_2 \text{OP-}$, $\text{R}^5_2 \text{NC}(\text{O}) \text{NR}^5\text{-}$, $\text{R}^6 \text{OC}(\text{O}) \text{NR}^5\text{-}$, OCN- , $\text{R}^5_2 \text{C=CR}^5\text{-C}(\text{O}) \text{O-}$, R^1 , R^3 Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen, R^2 einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen ω -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen, R^4 Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen, R^5 Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogen-, $\text{OR}^2\text{-}$, $\text{NR}^2_2\text{-}$ oder epoxyfunktionellen Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen, R^6 einen gegebenenfalls halogen-, $\text{OR}^2\text{-}$, $\text{NR}^2_2\text{-}$ oder epoxyfunktionellen Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen, s einen Wert von > 0, t einen Wert von grösser oder gleich 0, u Werte 1, 2 oder 3 und v Werte 1, 2 oder 3 bedeuten.

BEST AVAILABLE COPY

Organosilylfunktionalisierte Partikel und deren Herstellung

Die Erfindung betrifft organosilylfunktionalisierte Partikel
sowie Verfahren zu deren Herstellung unter Einsatz von
5 Alkoxysilanen.

Unter dem Begriff organosilylfunktionalisierte Partikel
versteht man dabei sämtliche Partikel mit entsprechender
Funktionalisierung, deren Kerne aus Metalloxiden,
10 Metallmischoxiden, Siliciumoxid, Silicium-Metall-Mischoxiden
und/oder dreidimensional vernetzten Organosiloxanverbindungen
(Organopolysiloxanharzen) bestehen.

Die Anwendung von herkömmlichen Organopolysiloxanharzen liegt
15 bevorzugt im Einsatz als Bindemittel, hauptsächlich in
Beschichtungen oder in elektrisch isolierenden Anwendungen.
Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxanharzen sind seit
längerer Zeit bekannt und beispielsweise in DE 198 57 348 A
beschrieben. Organopolysiloxanharze werden durch Hydrolyse von
20 Chlorsilanen oder Alkoxysilanen und anschließende Kondensation
zu Polysiloxanen hergestellt. Die direkte Umsetzung von
Chlorsilanen mit Wasser führt sehr leicht zu Gelbildung. Aus
diesem Grund hat sich besonders die partielle Alkoxylierung vor
der Hydrolyse bewährt.

25 Geht die Herstellung von Alkoxysilanen aus, so ist der Zusatz
von Hydrolysekatalysatoren, im einfachsten Fall Salzsäure,
erforderlich. Dennoch ist die Hydrolyse von Alkoxygruppen meist
nicht quantitativ und auch die Kondensationsreaktion verläuft
während der Harzherstellung nicht vollständig, so dass im Harz
30 Anteile von Hydroxy- und Alkoxygruppen verbleiben. Deren
Restgruppendeinhalt in den Primärharzen läßt sich reduzieren und
das Molekulargewicht erhöhen, indem man nachgeschaltet
Kondensationskatalysatoren wie z.B. Metallhydroxide anwendet.

35 Zur Herstellung von funktionalisierten Organopolysiloxanharzen
werden beispielsweise in EP 759 457 A funktionalisierte
Organosilylverbindungen mit Chlorsilanen oder

Alkoxysilanbausteinen cohydrolysiert, wobei besonders bei der Hydrolyse ausgehend von Alkoxysilanen Hydroxygruppen im Organopolysiloxanharz verbleiben. Diese lassen sich selbst durch Kondensationskatalysatoren häufig nicht vollständig entfernen, was sich in einigen Fällen negativ auf die Lagerstabilität solcher Organopolysiloxanharze auswirken kann. So können sich zum Beispiel durch Kondensationsreaktionen der Hydroxygruppen die physikalischen Eigenschaften und unter Umständen auch die chemischen Eigenschaften der Produkte verändern.

Um dieses Problem zu lösen, können die Hydroxygruppen der Organopolysiloxanharze durch nachträgliche Reaktion mit geeigneten Reagenzien geschützt oder gezielt funktionalisiert werden.

Die Funktionalisierung von Metall-OH und/oder Si-OH-Gruppen tragenden Partikeln, insbesondere Organopolysiloxanharzen, wird vorzugsweise mit unsubstituierten Alkoxysilanen, wie z.B. Methyltrimethoxysilan, oder mit funktionalisierten und propyl-gespacerten Alkoxysilanen, wie z.B. Aminopropyltrimethoxysilan, durchgeführt, welche bei geeigneten Reaktionsbedingungen unter Verwendung von Katalysatoren reagieren, wie z.B. in EP 1 249 470 A und EP 1 245 627 A beschrieben. Dabei werden in der Literatur verschiedene Katalysatoren wie Amine und Schwermetall-haltige Katalysatoren verwendet, deren Nachteile in EP 564 253 A erwähnt werden. Aufgrund ihrer gegenüber OH-Gruppen deutlich abgeschwächten Reaktivität können propyl-gespacerte Silane sowie nicht funktionalisierte Silane nicht ohne Katalysator-Zusatz mit OH-tragenden Partikeln umgesetzt werden.

Ein entscheidender Nachteil von propyl-gespacerten Silanen sowie nicht funktionalisierten Silanen liegt in der Tatsache, daß Monoalkoxy-funktionelle Silane in der Regel nicht für eine nachträgliche Funktionalisierung von Partikeln, insbesondere von Organopolysiloxanharzen verwendet werden können, da diese auf Grund ihrer geringen Reaktivität nicht oder nur extrem langsam reagieren. Dabei wäre aber gerade der Einsatz derartiger Monoalkoxy-funktioneller Silane für viele

Anwendungen besonders wünschenswert, da man die entsprechenden Partikel durch eine derartige Funktionalisierung extrem leicht mit organischen Funktionen ausstatten kann. Derartige organische Funktionen dienen dazu, die Verträglichkeit zwischen Partikeln und einer organischen Matrix, in der die Partikel eingesetzt werden sollen, zu verbessern. Besonders günstig ist es dabei, wenn die organofunktionalisierten Partikel über diese Funktion mit der Matrix reagieren können und so chemisch in die Matrix eingebunden werden. Wünschenswert wären daher organosilylfunktionalisierte Partikel, die sich durch eine Silanisierung mit monoalkoxy-funktionellen Silanen mit einer erhöhten Reaktivität herstellen lassen.

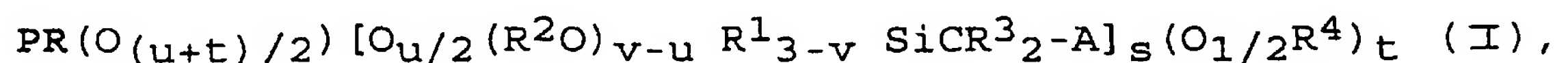
Ein weiterer Nachteil der unsubstituierten Alkoxysilane sowie der propyl-gespacerten Silane ist im folgenden beschrieben: So können Partikel, die mit Di- und/oder Trialkoxysilanen funktionalisiert worden sind, in Gegenwart von Feuchtigkeit, z.B. Luftfeuchtigkeit, mit sich selbst oder mit anderen Alkoxysilylverbindungen Kondensationsreaktionen eingehen. Dies geschieht durch Hydrolyse der Alkoxysilylgruppen und anschliessender Kondensation unter Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen. Auf diese Weise kann eine Härtung des entsprechenden Materials, z.B. beim Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit, erreicht werden. Die oben genannten herkömmlichen Silane besitzen jedoch eine ungenügende Reaktivität, so dass diese Reaktion nicht bzw. nur sehr langsam und in Gegenwart von Katalysatoren stattfinden kann. Dabei müssen in der Regel Zinn-Katalysatoren eingesetzt werden, die unter toxikologischen Gesichtspunkten problematisch sind. Eine besonders geringe Reaktivität gegenüber Feuchtigkeit zeigen alkoxysilan-terminierte Systeme, wenn keine Methoxysilyl-Gruppen sondern die noch weniger reaktiven Ethoxysilyl-Gruppen zum Einsatz kommen. Wünschenswert wären daher organosilylfunktionalisierte Partikel, die sich durch eine Silanisierung mit Di- und/oder Trialkoxy-funktionellen Silanen mit einer erhöhten Reaktivität herstellen lassen.

In WO 03/18658 und WO 03/14226 kommen für die Silanterminierung von Polydimethylsiloxanen sowie organischen Polymeren

funktionalisierte Alkoxysilane zum Einsatz, welche sich dadurch auszeichnen, daß sie Alkoxysilylgruppen enthalten, die durch einen Methylen-Spacer von einem Heteroatom getrennt sind und dadurch ein Austausch bzw. die Freisetzung von Alkoxygruppen erheblich beschleunigt wird. Die Reaktionsbeschleunigung ist dabei so erheblich, dass der Anteil an benötigten Katalysatoren deutlich verringert oder sogar auf einen Katalysatorzusatz verzichtet werden kann.

10

Gegenstand der Erfindung sind organosilylfunktionalisierte Partikel (PS) der allgemeinen Formel I,



15

wobei

PR einen Partikelrest bedeutet, der Atome, die ausgewählt werden aus Metallatomen und Siliciumatomen, und Sauerstoffatome umfasst,

20 A eine Gruppe ausgewählt aus $\text{R}^5\text{O}-$, $\text{R}^5_2\text{N}-$, $(\text{R}^5\text{O})_2\text{OP}-$, $\text{R}^5_2\text{NC}(\text{O})\text{NR}^5-$, $\text{R}^6\text{OC}(\text{O})\text{NR}^5-$, $\text{OCN}-$, $\text{R}^5_2\text{C}=\text{CR}^5-\text{C}(\text{O})\text{O}-$,

R^1 , R^3 Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen,

25 R^2 einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen ω -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,

R^4 Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen,

30 R^5 Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogen-, OR^2- , NR^2_2- oder epoxyfunktionellen Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen,

R^6 einen gegebenenfalls halogen-, OR^2- , NR^2_2- oder epoxyfunktionellen Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen,

35 s einen Wert von > 0 ,

t einen Wert von grösser oder gleich 0,
u Werte 1, 2 oder 3 und
v Werte 1, 2 oder 3 bedeuten.

- 5 Die organosilylfunktionalisierten Partikel (PS) sind mit hochreaktiven methylen-
gespacerten Silanen funktionalisierte
Partikel.

Die organosilylfunktionalisierten Partikel (PS) können mit
10 geringem oder insbesondere ohne Katalysator-Zusatz durch
Umsetzung mit Silanen hergestellt werden. Neben den methoxy-
substituierten Silanen besitzen die entsprechenden ethoxy-
substituierten Silane eine hinreichende Reaktivität, dass in
diesem Fall Ethanol anstelle von Methanol als Spaltprodukt frei
15 wird.

In diesen organosilylfunktionalisierten Partikeln (PS),
insbesondere organosilylfunktionalisierten
Organopolysiloxanharzen, tragen die immobilisierten Silane
20 wahlweise keine oder mehrere Alkoxysilan-Gruppen. Die
Alkoxysilan-tragenden Partikel (PS) sind in der Lage, bei
Feuchtigkeitszutritt schnell zu vernetzen.

Aufgrund einer durch die Struktur der eingesetzten
25 methylen-
gespacerten Alkoxysilane vorgegebenen hohen Reaktivität
sind auch monoalkoxy-funktionalisierte Silane zur
Funktionalisierung von eingesetzten Partikeln (POH) geeignet,
insbesondere von Organopolysiloxanharzen. So lassen sich die
Eigenschaften der Partikel (POH) durch die eingebrachten
30 funktionellen Gruppen hervorragend modifizieren.

Die durch Umsetzung der Partikel (POH) mit di- und trialkoxy-
funktionalisierten Silanen erhaltenen Partikel (PS) weisen
aufgrund einer durch die Struktur der eingesetzten
35 methylen-
gespacerten Alkoxysilane vorgegebenen hohen Reaktivität
bei Feuchtigkeitszutritt oder Zugabe einer geeignet
funktionalisierten Verbindung eine hohe Vernetzungs- bzw.

Reaktionsgeschwindigkeit auf und sind unter Feuchtigkeitsausschluss lagerstabil.

Die organosilylfunktionalisierten Partikel (PS) besitzen
5 bevorzugt einen mittleren Durchmesser von 1 nm bis 100 µm, besonders bevorzugt von 10 nm bis 1000 nm. Bei einem besonders bevorzugten Partikeltyp (PS) handelt es sich um Organopolysiloxanharze.

10 Als Metallatome in den Partikeln (PS) sind Aluminium, Titan, Zirkon und Eisen bevorzugt. Siliciumatome sind in den Partikeln (PS) besonders bevorzugt.

In der Gruppe A bedeutet R^5 bevorzugt Wasserstoff, oder einen
15 gegebenenfalls halogen-, OR^2 -, NR^2_2 - oder epoxylfunktionellen cyclischen, linearen oder verzweigten C_1 - bis C_{18} -Alkyl- oder Alkenylrest oder einen C_6 - bis C_{18} - Arylrest. Insbesondere bedeutet R^5 einen C_1 - bis C_6 -Alkylrest oder einen Phenylrest. Beispiele für organofunktionelle Gruppen A sind Aminomethyl-,
20 N-Phenylaminomethyl-, N-Butylaminomethyl-, N-Ethylaminomethyl-, N-Cyclohexylaminomethyl-, N,N-Dibutylaminomethyl N,N-Diethylaminomethyl-, Methoxymethyl-, Ethoxymethyl-, N-Morpholinomethyl-, Isocyanatomethyl-, Alkylcarbamatomethyl-, (Meth-)acryloxymethyl-, Dialkylphosphonsäureester-methyl-, N-
25 (2-Aminoethyl)-aminomethyl- und Glycidoxymethyl-Gruppen.

R^6 bedeutet vorzugsweise einen gegebenenfalls halogen-, OR^2 -,
 NR^2_2 - oder epoxylfunktionellen cyclischen, linearen oder verzweigten C_1 - bis C_{18} -Alkyl- oder Alkenylrest oder einen C_6 -
30 bis C_{18} - Arylrest, insbesondere C_1 - bis C_6 -Alkyl- oder Phenylrest.

Der Kohlenwasserstoffrest R^1 ist vorzugsweise ein gegebenenfalls halogensubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-,

Alkenyl- oder Arylrest, insbesondere C₁- bis C₆-Alkyl- oder Phenylrest. Methyl- oder Ethylgruppen sind besonders bevorzugt.

Der Kohlenwasserstoffrest R³ ist vorzugsweise ein linearer oder verzweigter C₁- bis C₆-Alkylrest. Methyl- oder Ethylgruppen sind besonders bevorzugt.

Die organosilylfunktionalisierten Partikel (PS) sind vorzugsweise bei 20°C fest.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der organosilylfunktionalisierten Partikel (PS) der allgemeinen Formel I, bei dem ein Partikel (POH) mit freien Funktionen, die ausgewählt werden aus Metall-OH und Si-OH mit Silan der allgemeinen Formel II,

15



umgesetzt wird, wobei A, R¹, R², R³ und v die bei der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen aufweisen.

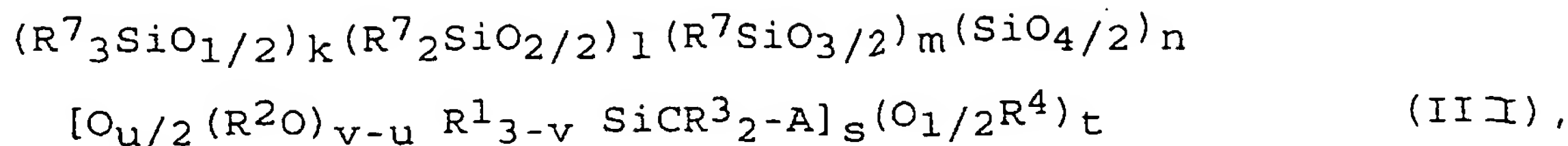
20

Als Partikel (POH) können sämtliche Metalloxid- und Metallmischoxid-Partikel (z.B. Aluminiumoxide wie Korund, Aluminiummischoxide mit anderen Metallen und/oder Silicium, Titanoxide, Zirkonoxide, Eisenoxide etc.), Siliciumoxid-Partikel (z.B. kolloidale Kieselsäure) oder Silicium-Oxid-Verbindungen, bei denen einige Valenzen des Siliciums mit organischen Resten versehen sind, eingesetzt werden. Diese Partikel (POH) zeichnen sich dadurch aus, dass sie auf ihrer Oberfläche über Metall- und/oder Siliciumhydroxid Funktionen verfügen, über die eine Organosilylfunktionalisierung erfolgen kann.

30

Besonders bevorzugte organosilylfunktionalisierte Partikel (PS) sind organosilylfunktionalisierte Organopolysiloxanharzpartikel der allgemeinen Formel III,

35



wobei

- 5 R^7 Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen,
 k einen Wert von grösser oder gleich 0,
 l einen Wert von grösser oder gleich 0,
 m einen Wert von grösser oder gleich 0,
 10 n einen Wert von grösser oder gleich 0,
 die Summe aus $k + l + m + n$ einen Wert von 1 ergibt, und
 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , u , v , s und t die bei der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen aufweisen.

- 15 Vorzugsweise bedeutet R^7 einen gegebenenfalls halogensubstituierten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen, insbesondere C_1 - bis C_6 -Alkyl- oder Phenylrest. Methyl-, Ethyl- und Phenylrest sind besonders bevorzugt.

- 20 Die organosilylfunktionalisierten Organopolysiloxanharzpartikel (PS) der allgemeinen Formel III werden bevorzugt hergestellt durch Umsetzung eines Organopolysiloxanharzes (POH) der allgemeinen Formel IV,

- 25 $(R^7_3SiO_{1/2})_k(R^7_2SiO_{2/2})_l(R^7SiO_{3/2})_m(SiO_{4/2})_n(O_{1/2}R^4)_r \quad (IV),$

- mit einem organofunktionalisierten Silan der allgemeinen Formel II, wobei R^7 , k , l , m , n und r die bei den allgemeinen Formeln II und III angegebenen Bedeutungen aufweisen, mit der Massgabe,
 30 dass mindestens ein R^4 im Organopolysiloxanharz ein Wasserstoffatom bedeutet.

Die organofunktionalisierten Organopolysiloxanharze (PS) der allgemeinen Formel III sowie die zu deren Herstellung eingesetzten Organopolysiloxanharze (POH) der allgemeinen Formel IV können aus mehreren unterschiedlichen Einheiten, nämlich $R^7_3SiO_{1/2}$ - (M), $R^7_2SiO_{2/2}$ - (D), $R^7SiO_{3/2}$ - (T) und $SiO_{4/2}$ -Gruppen (Q) bestehen, wobei die Molprozentage der enthaltenen Einheiten durch die Indizes k , l , m , n , r , s und t bezeichnet werden. Die Summe aus $k + l + m + n$ hat einen Wert von 1. Bevorzugt ist für die Einheiten r ein Wert von 0,001 bis 1,5 bezogen auf die Summe von k , l , m und p . Beim Siloxanharz (PS) der allgemeinen Formel III muß $s > 0$ sein.

Beispiele für die bevorzugt einsetzbaren Organopolysiloxanharze (POH) sind Harze mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung der allgemeinen Formel IV, mit R^7 und R^4 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, ein gegebenenfalls substituierter einwertiger Kohlenwasserstoffrest und mit Werten für k von 0,0 - 0,6, für l von 0,0 - 0,95, für m von 0,0 - 1,0 und für n von 0,0 - 0,6, wobei die Summe aus $k + l + m + n$ einen Wert von 1 ergeben muss, mit der Massgabe, dass mindestens ein R^4 im Organopolysiloxanharz ein Wasserstoffatom bedeutet. Für die Einheiten r ist ein Wert von 0,001 bis 1,5 bezogen auf die Summe von k , l , m und p bevorzugt.

Weitere Beispiele für die bevorzugt einsetzbaren Organopolysiloxanharze (POH) sind Harze mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung der allgemeinen Formel IV mit R^7 bzw. R^4 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, ein gegebenenfalls halogensubstituierter Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, und mit Werten für k von 0,0 - 0,6, für l von 0,0 - 0,95, für m von 0,0 - 1,0 und für n von 0,0 - 0,6, wobei die Summe aus $k + l + m + n$ einen Wert von 1 ergeben muss, mit der Massgabe, dass

mindestens ein R^4 im Organopolysiloxanharzpartikel ein Wasserstoffatom bedeutet. Für die Einheiten r ist ein Wert von 0,01 bis 1,0 bezogen auf die Summe von k , l , m und p bevorzugt.

- 5 Weitere Beispiele für die bevorzugt einsetzbaren Organopolysiloxanharze (POH) sind Harze mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung der allgemeinen Formel IV mit R^7 unabhängig voneinander gleich Alkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, und mit Werten für k von
10 0,0 - 0,15, für l von 0,0 - 0,7, für m von 0,2 - 1,0 und für n von 0,0 - 0,2, wobei die Summe aus $k + l + m + n$ einen Wert von 1 ergeben muss. Für die Einheiten r ist ein Wert von 0,02 bis 0,9 bezogen auf die Summe von k , l , m und p und für R^4 gleich oder unabhängig von einander Wasserstoff, Alkylreste mit 1 - 4
15 Kohlenstoffatomen bevorzugt.

Weitere Beispiele für die bevorzugt einsetzbaren Organopolysiloxanharze (POH) sind Harze mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung der allgemeinen Formel IV
20 mit R^7 unabhängig voneinander gleich Alkyl-, Alkenyl- oder Arylrest mit 1 - 18 Kohlenstoffatomen, und mit Werten für k von 0,1 - 0,7, für l von 0,0 - 0,1, für m von 0,0 - 0,5 und für n von 0,1 - 0,7, wobei die Summe aus $k + l + m + n$ einen Wert von 1 ergeben muss mit der Massgabe, dass mindestens ein R^4 im
25 Organopolysiloxanharzpartikel ein Wasserstoffatom bedeutet. Für die Einheiten r ist ein Wert von 0,02 bis 0,30 bezogen auf die Summe von k , l , m und p und für R^4 gleich oder unabhängig von einander Wasserstoff, Alkylreste mit 1 - 4 Kohlenstoffatomen bevorzugt.

30

Ebenfalls besonders bevorzugte organosilylfunktionalisierte Partikel (PS) sind organosilylfunktionalisierte kolloidale Kieselsäuren. Diese werden bevorzugt hergestellt durch

Umsetzung einer herkömmlichen kolloidalen Kieselsäure mit einem organofunktionalisierten Silan der allgemeinen Formel II. Dabei kann die kolloidale Kieselsäure sowohl als wäßriges Kieselgel als auch als Kieselgel in einem organischen Lösungsmitteln vorliegen. Die Umsetzung mit dem Silan der allgemeinen Formel II erfolgt bevorzugt durch einfaches Vermischen der einzelnen Komponenten. Auf Grund der hohen Reaktivität der Silane der allgemeinen Formel II sind für die Silanisierung der kolloidalen Kieselsäurepartikel in der Regel weder Katalysatoren noch deutlich erhöhte Temperaturen erforderlich.

Bei der Verwendung organofunktioneller Alkoxy-Silane der allgemeinen Formel II werden gegenüber den entsprechenden Propyl-gespacerten Verbindungen, wie z.B. $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, aufgrund einer durch die Struktur der eingesetzten Alkoxysilane vorgegebenen hohen Reaktivität verkürzte Reaktionszeiten bei gleichen Reaktionsbedingungen erreicht, d.h. ein Produkt (PS) kann mit kürzeren Reaktionszeiten, bei geringeren Temperaturen, oder aber ohne die Zugabe von Katalysatoren erhalten werden.

Zur Herstellung der organosilylfunktionalisierten Partikel (PS) der allgemeinen Formel I ist eine Organosilanfunktionalisierung der Partikel mit Silanen der allgemeinen Formel II bevorzugt. Eine derartige Reaktion ist einfach und schnell durchzuführen und liefert keine Nebenprodukte.

Bevorzugt wird die Organosilanfunktionalisierung bei 0 °C bis 150 °C, besonders bevorzugt bei 20 °C bis 80 °C durchgeführt. Das Verfahren kann dabei sowohl unter Einbeziehung von Lösungsmitteln durchgeführt werden oder aber auch ohne die Verwendung von Lösungsmitteln in geeigneten Reaktoren. Dabei wird gegebenenfalls unter Vakuum oder unter Überdruck oder bei Normaldruck (0,1 Mpa) gearbeitet. Der bei der Reaktion entstehende Alkohol kann entweder im Produkt verbleiben oder/und durch Anlegen von Vakuum bzw. Temperaturerhöhung aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

Bei der Verwendung von Lösungsmitteln sind inerte, insbesondere aprotische Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Heptan oder Decan, und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Toluol oder Xylol, bevorzugt. Ebenfalls können Ether wie THF, Diethylether oder MTBE verwendet werden. Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120° C bei 0,1 MPa sind bevorzugt.

Bei der Umsetzung der Partikel (POH) mit den organofunktionellen Silanen können Katalysatoren, insbesondere organische Aminoverbindungen als basische Katalysatoren, eingesetzt werden. Beispiele sind Aminopropyltrimethoxysilan, Aminomethyltrimethoxysilan, Aminomethyl-methyldimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan, Triethylamin, Tributylamin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan, N,N-Bis-(N,N-dimethyl-2-aminoethyl)-methylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Dimethylphenylamin, N-Ethylmorpholin, etc. Des weiteren können auch saure Katalysatoren wie Benzoylchlorid, Essigsäure, Trifluoressigsäure, anorganische Säuren, wie z.B. Salzsäure, eingesetzt werden. Diese Katalysatoren werden bevorzugt in Konzentrationen von 0,01-10 Gew.-% eingesetzt. Die verschiedenen Katalysatoren können sowohl in reiner Form als auch als Mischungen verschiedener Katalysatoren eingesetzt werden. Die Katalysatoren sind bevorzugt zinnfrei.

Werden bei der Herstellung von organosilylfunktionalisierten Partikel (PS) der allgemeinen Formel I Silane der allgemeinen Formel II, bei denen A die Bedeutung R^5_2N- , $R^6OC(O)NR^6-$, $R^5_2NC(O)NR^5-$, $OCN-$ hat, eingesetzt, so können diese Silane ebenfalls die Rolle des Katalysators übernehmen, so dass eine Zugabe von weiteren Katalysatoren unnötig sein kann.

In einer bevorzugten Variante für Partikel (PS) der allgemeinen Formel I ist $v = 1$ und $u = 1$, wobei man Partikel (PS) erhält, deren eingeführte organofunktionelle Gruppen gegebenenfalls nach bekannten Verfahren weiter umgesetzt werden können. Die

für die Herstellung dieser Partikel (PS) eingesetzten Monoalkoxysilane der allgemeinen Formel II ($v = 1$) sind dabei reaktiv genug, dass sie auch unter Einsatz von wenig oder bevorzugt ohne Katalysator mit den hydroxy-funktionalisierten Partikeln (POH) reagieren. Hier liegt ein entscheidender Vorteil gegenüber dem Einsatz von herkömmlichen propylgespacerten Silanen entsprechend des Standes der Technik. Werden für die Herstellung der organosilylfunktionalisierten Partikel (PS) organofunktionelle Silane der allgemeinen Formel II, wobei $v = 1$ ist, gegenüber der Anzahl von SiOH- und/oder Metall-OH Gruppen im Überschuss eingesetzt, können gegebenenfalls restliche Si-OH und/oder Metall-OH Gruppen im Produkt verbleiben. Gegebenenfalls können diese dann mit anderen Silanen nach bekannten Verfahren umgesetzt werden.

15

In einer weiteren bevorzugten Variante für organosilylfunktionalisierten Partikel (PS) der allgemeinen Formel I ist $v = 2$ oder 3 . Dabei ist u bevorzugt kleiner als v . So erhält man silanvernetzende Partikel (PS), welche gegebenenfalls unter Einwirkung von Wasser (z.B. Feuchtigkeit) oder anderen OH-Gruppen tragenden Verbindungen entweder mit sich selbst oder anderen OH-Gruppen tragenden Verbindungen zu höhermolekularen Teilchen oder zu Partikeln (PS) mit höherem Vernetzungsgrad vernetzt werden können. Dabei weisen die organosilylfunktionalisierten Partikel (PS) der allgemeinen Formel I aufgrund der durch die Struktur der eingesetzten Alkoxysilane vorgegebenen hohen Reaktivität eine erhöhte Reaktivität der Alkoxysilan-Gruppen gegenüber Wasser oder mit OH-Gruppen funktionalisierten Verbindungen auf, was zu erhöhten Vernetzungs- bzw. Reaktionsgeschwindigkeiten führt. Insbesondere im Vergleich zu herkömmlichen Propyl-gespacerten Silanen ist die Vernetzungs- bzw. Reaktionszeit drastisch verkürzt. Werden zur Herstellung der organosilylfunktionalisierten Partikel (PS) als organofunktionelle Silane der allgemeinen Formel II Ethoxysilane ($R^2 = \text{Ethyl}$) eingesetzt, ergibt sich als

35

besonderer Vorteil, dass bei Herstellung und Vernetzung kein Methanol freigesetzt wird.

Bei der Herstellung der besonders bevorzugten
5 organosilylfunktionalisierten Organopolysiloxanharze (PS) der allgemeinen Formel III sind verschiedene Herstellungsverfahren möglich. Insbesondere ist dabei die oben beschriebene Silanisierung mit Silanen der allgemeinen Formel II bevorzugt.

10 Alternativ können die Organopolysiloxanharze (PS) auch über eine Cohydrolyse von Silanen der allgemeinen Formel II mit weiteren Harzbausteinen durchgeführt werden. Ein weiteres Verfahren besteht in einer Äquilibrierung von Organopolysiloxanharzen mit Silanen der allgemeinen Formel II.
15 Sowohl die Cohydrolyse als auch die Äquilibrierung kann dabei in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt werden. Die prinzipiellen Verfahren der Cohydrolyse und Äquilibrierung zur Herstellung von Harzen sind in der Literatur vielfach beschrieben.

20

Die organosilylfunktionalisierten Partikel (PS) können für alle Zwecke eingesetzt werden, für die auch bisher organosilylfunktionalisierte Partikel, insbesondere organosilylfunktionalisierte Organopolysiloxanharze, verwendet
25 werden, beispielsweise als Bindemittel oder Füllstoffe zur Herstellung von Überzügen (Beschichtungen) oder Lacken (Pulverlacken).

Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre
30 Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen
35 20 °C.

Die in den Beispielen eingesetzten Harze (POH) lassen sich entsprechend der in US 5548053 A, EP 640 109 A und DE 19857348

A beschriebenen Verfahren herstellen. Die monodispersen funktionalisierten Nanopartikel wurden analog EP 744 432 A hergestellt.

Das eingesetzte OH-Gruppen freie MQ-Harz 803 ist unter dem Namen MQ-Harz Pulver 803 bei Wacker-Chemie GmbH, München, erhältlich.

Beispiel 1:

Eine Lösung von 5,00 g eines MQ-Harzes (Harz der Zusammensetzung $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0,4}(\text{SiO}_{4/2})_{0,6}(\text{O}_{1/2}\text{R}^4)_{0,2}$ mit R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff bzw. Ethylrest, einem mittleren Molekulargewicht M_w von 1400 g/mol und einem OH-Gruppengehalt von 3,4 Gew.-%) in 10 ml trockenem Toluol wurde zu einer Lösung von 1,19 g Aminomethyl-dimethylmethoxysilan in 5 ml trockenem Toluol getropft und bei Raumtemperatur für 6 Stunden gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man das organosilylfunktionalisierte Organopolysiloxanharz als farblosen Feststoff. ^{29}Si -NMR-Spektroskopie zeigte, dass sämtliche OH-Gruppen des MQ-Harzes mit Aminomethyl-dimethylsilyl-Gruppen funktionalisiert waren und dass kein Aminomethyl-dimethylmethoxysilan mehr nachweisbar war.

Beispiel 2:

Analog Beispiel 1 wurde das MQ-Harz mit 2,17 g Cyclohexylaminomethyl-methyldimethoxysilan umgesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das organosilylfunktionalisierte Organopolysiloxanharz als farblosen Feststoff. ^{29}Si -NMR Spektroskopie zeigte, dass alle OH-Gruppen des MQ-Harzes mit Cyclohexylaminomethyl-silyl-Gruppen funktionalisiert waren und dass kein Cyclohexylaminomethyl-methyldimethoxysilan mehr nachweisbar war. Des weiteren konnte im ^{29}Si -NMR gezeigt werden, dass ein Anteil der Methoxy-Gruppen des eingesetzten Silans im organosilylfunktionalisierten Organopolysiloxanharz verbleibt.

Beispiel 3:

Analog Beispiel 1 wurde das MQ-Harz mit 2,47 g Di(n-butyl)-aminomethyl-methyldimethoxysilan umgesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das organosilylfunktionalisierte Organopolysiloxanharz als farblosen Feststoff. ^{29}Si -NMR Spektroskopie zeigte, dass sämtliche OH-Gruppen des MQ-Harzes mit Di(n-butyl)aminomethylsilyl-Gruppen funktionalisiert waren und dass kein Di(n-butyl)aminomethyl-methyldimethoxysilan mehr nachweisbar war. Des weiteren konnte im ^{29}Si -NMR gezeigt werden, dass ein Anteil der Methoxy-Gruppen des eingesetzten Silans im organosilylfunktionalisierten Organopolysiloxanharz verbleibt.

Beispiel 4:

Analog Beispiel 1 wurde das MQ-Harz mit 2,23 g Morpholinomethyl-trimethoxysilan umgesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das organosilylfunktionalisierte Organopolysiloxanharz als farblosen Feststoff. ^{29}Si -NMR Spektroskopie zeigte, dass sämtliche OH-Gruppen des MQ-Harzes mit Morpholinomethylsilyl-Gruppen funktionalisiert waren und dass kein Morpholinomethyl-trimethoxysilan mehr nachweisbar war. Des weiteren konnte im ^{29}Si -NMR gezeigt werden, dass ein Anteil der Methoxy-Gruppen des eingesetzten Silans im organosilylfunktionalisierten Organopolysiloxanharz verbleibt.

Beispiel 5:

Eine Lösung von 5,00 g eines Phenyl-Harzes (Harz der Zusammensetzung $(\text{Me}_2\text{SiO}_2/2)_{0,1}(\text{MeSiO}_3/2)_{0,4}(\text{PhSiO}_3/2)_{0,5}(\text{O}_{1/2}\text{R}^4)_{0,4}$ mit R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff bzw. Ethylrest, einem mittleren Molekulargewicht M_w von 1600 g/mol und einem OH-Gruppengehalt von 4,8 Gew.-%) in 10 ml trockenem Toluol wurde zu einer Lösung von 3,12 g Morpholinomethyl-trimethoxysilan in 5 ml trockenem Toluol getropft und bei

Raumtemperatur für 6 Stunden gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das organosilylfunktionalisierte Organopolysiloxanharz als farblosen Feststoff. ^{29}Si -NMR Spektroskopie zeigte, dass sämtliche OH-Gruppen des Phenyl-Harzes mit Morpholinomethylsilyl-Gruppen funktionalisiert waren und dass kein Morpholinomethyl-trimethoxysilan mehr nachweisbar war. Des weiteren konnte im ^{29}Si -NMR gezeigt werden, dass ein Anteil der Methoxy-Gruppen des eingesetzten Silans im organosilylfunktionalisierten Organopolysiloxanharz verbleibt.

10

Beispiel 6:

Eine Lösung von 5,00 g eines Methyl-Harzes (Harz der Zusammensetzung $(\text{MeSiO}_{3/2})_{1,0}(\text{O}_{1/2}\text{R}^4)_{0,3}$ mit R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff bzw. Ethylrest, einem mittleren Molekulargewicht M_w von 1600 g/mol und einem OH-Gruppengehalt von 2,9 Gew.-%) in 10 ml trockenem Toluol wurde zu einer Lösung von 1,9 g Morpholinomethyl-trimethoxysilan in 5 ml trockenem Toluol getropft und bei Raumtemperatur für 6 Stunden gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das organosilylfunktionalisierte Organopolysiloxanharz als farblosen Feststoff. ^{29}Si -NMR Spektroskopie zeigte, dass sämtliche OH-Gruppen des Methyl-Harzes mit Morpholinomethylsilyl-Gruppen funktionalisiert waren und dass kein Morpholinomethyl-trimethoxysilan mehr nachweisbar war. Des weiteren konnte im ^{29}Si -NMR gezeigt werden, dass ein Anteil der Methoxy-Gruppen des eingesetzten Silans im organosilylfunktionalisierten Organopolysiloxanharz verbleibt.

20

25

30

Beispiel 7:

Das in Beispiel 6 hergestellte organosilylfunktionalisierte Organopolysiloxanharz wurde in 5 ml trockenem Toluol gelöst, in einer Dicke von 120 Mikrometer auf eine Glasplatte aufgerakelt, und bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 52% bei

Raumtemperatur für 48 h stehen gelassen. Bestimmung der Bleistifthärte in Anlehnung an die ISO 15184 ergab eine Härte von 3H.

5 **Beispiel 8:**

Analog Beispiel 6 wurde das Methylharz mit 1,56 g Aminomethyl-triethoxysilan umgesetzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das organosilylfunktionalisierte Organopolysiloxanharz als farblosen Feststoff. ^{29}Si -NMR
10 Spektroskopie zeigte, dass sämtliche OH-Gruppen des Methyl-Harzes mit Aminomethylsilyl-Gruppen funktionalisiert waren und dass kein Aminomethyl-triethoxysilan mehr nachweisbar war. Des weiteren konnte im ^{29}Si -NMR gezeigt werden, dass ein Anteil der Ethoxy-Gruppen des eingesetzten Silans im
15 organosilylfunktionalisierten Organopolysiloxanharz verbleibt.

Beispiel 9:

Analog Beispiel 7 wurden die in Beispiel 8 und Vergleichsbeispiel 2 hergestellten
20 organosilylfunktionalisierten Organopolysiloxanharze sowie das in Beispiel 6 eingesetzte unfunktionalisierte Methylharz in Toluol gelöst und auf einer Glasplatte aufgerakelt und ausgehärtet. Aus dem in Vergleichsbeispiel 2 hergestellten organosilylfunktionalisierten Methylharz ließ sich keine
25 charakterisierbare Beschichtung herstellen. Bestimmung der Bleistifthärte in Anlehnung an die ISO 15184 ergab (a) eine Härte von 4H für die Beschichtung des mit Aminomethyl-triethoxysilan funktionalisierten Methylharzes (aus Beispiel 10) und (b) eine Härte von 2B für die Beschichtung des
30 unfunktionalisierten Methylharzes.

Beispiel 10:

Zu einer Vorlage aus 125 ml Wasser, 3,0 g Benzethoniumchlorid und 0,3 g Natriumhydroxidlösung (10%ig in Wasser) wurden unter

Rühren im Verlauf von 45 Minuten 12,5 g Methyltrimethoxysilan und 20,22 g Methacryloxymethyltrimethoxysilan zudosiert. Nach weiteren 5 Stunden Rühren wurden 25 g der entstandenen Suspension unter Rühren mit 1,2 g Trimethylmethoxysilan
5 versetzt und weitere 10 Stunden gerührt. Durch Zusatz von 50 ml Methanol wurde die Suspension gebrochen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, 3 mal mit 30 ml Methanol gewaschen und in 50 ml Toluol aufgenommen. Nach Zugabe von 1,6 g Hexamethyldisilazan und 10 Stunden Rühren wurde das Produkt mit
10 150 ml Methanol ausgefällt, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein weißes Pulver erhalten. ^1H - und ^{13}C -NMR Spektroskopie zeigte das Vorliegen von Methacryloxymethylsilylgruppen im organosilylfunktionalisierten Organopolysiloxan.

15

Beispiel 11:

Zu einer Vorlage aus 125 ml Wasser, 3,0 g Benzethoniumchlorid und 0,3 g Natriumhydroxidlösung (10%ig in Wasser) wurden unter Rühren im Verlauf von 45 Minuten 25,0 g Methyltrimethoxysilan
20 zudosiert. Nach weiteren 5 Stunden Rühren wurden 25 g der entstandenen Suspension unter Rühren mit 1,2 g Trimethylmethoxysilan versetzt und weitere 10 Stunden gerührt. Durch Zusatz von 50 ml Methanol wurde die Suspension gebrochen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, 3 mal mit 30 ml
25 Methanol gewaschen und in 50 ml Toluol aufgenommen. Nach Zugabe von 2,2 g Methacryloxymethyltrimethoxysilan und 10 Stunden Rühren wurde das Produkt mit 150 ml Methanol ausgefällt, abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein weißes Pulver erhalten. ^1H - und ^{13}C -NMR Spektroskopie zeigte das
30 Vorliegen von Methacryloxymethylsilylgruppen im organosilylfunktionalisierten Organopolysiloxan. ^{29}Si -NMR zeigte, dass ein Anteil der Methoxy-Gruppen des eingesetzten Methacryloxymethyltrimethoxysilans im organosilylfunktionalisierten Organopolysiloxanharz verbleibt.

35

Beispiel 12:

Zu 10,00 g eines SiO_2 -Organosols (IPA-ST der Firma Nissan Chemicals, 30 Gew.-% SiO_2 , 12 nm) werden innerhalb von 10 min 0.31 g Methoxymethyl-trimethoxysilan getropft und das Gemisch für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält eine
5 transparente Dispersion. ^{29}Si -NMR Spektroskopie zeigte, dass das eingesetzte Silan mit dem kolloidalen SiO_2 reagiert hat und dass ein Teil der Methoxy-Gruppen des eingesetzten Silans als Methoxysilyl-Gruppen in der Dispersion verbleibt.

10 **Vergleichsbeispiel 1:**

Analog Beispiel 1 wurde das MQ-Harz mit 1,47 g Aminopropyldimethylmethoxysilan umgesetzt. ^{29}Si -NMR-Spektroskopie zeigte, daß im Gegensatz zu Beispiel 1 nach 24 Stunden Reaktionszeit die Umsetzung nicht vollständig war und
15 in der Mischung noch nicht umgesetztes Aminopropyldimethylmethoxysilan vorlag.

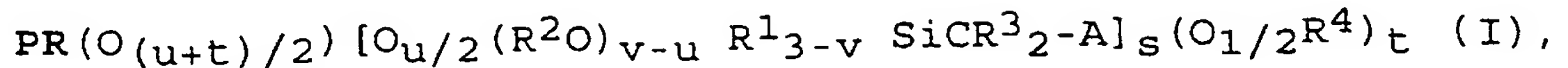
Vergleichsbeispiel 2:

Analog Beispiel 10 wurde das Methylharz mit 1,77 g Aminopropyl-
20 triethoxysilan umgesetzt. ^{29}Si -NMR-Spektroskopie zeigte, daß im Gegensatz zu Beispiel 10 nach 24 Stunden Reaktionszeit die Umsetzung nicht vollständig war und in der Mischung noch nicht umgesetztes Aminopropyltriethoxysilan vorlag.

Patentansprüche

1. Organosilylfunktionalisierte Partikel (PS) der allgemeinen Formel I,

5



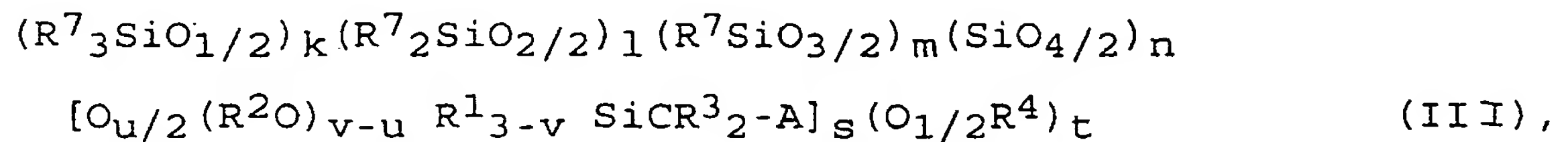
wobei

- PR einen Partikelrest bedeutet, der Atome, die ausgewählt werden aus Metallatomen und Siliciumatomen, und Sauerstoffatome umfasst,
- A eine Gruppe ausgewählt aus $\text{R}^5\text{O}-$, $\text{R}^5_2\text{N}-$, $(\text{R}^5\text{O})_2\text{OP}-$, $\text{R}^5_2\text{NC}(\text{O})\text{NR}^5-$, $\text{R}^6\text{OC}(\text{O})\text{NR}^5-$, $\text{OCN}-$, $\text{R}^5_2\text{C}=\text{CR}^5-\text{C}(\text{O})\text{O}-$,
- R^1 , R^3 Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen,
- R^2 einen Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen ω -Oxaalkyl-alkylrest mit insgesamt 2-10 Kohlenstoffatomen,
- R^4 Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen,
- R^5 Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogen-, OR^2- , NR^2_2- oder epoxyfunktionellen Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen,
- R^6 einen gegebenenfalls halogen-, OR^2- , NR^2_2- oder epoxyfunktionellen Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen,
- s einen Wert von > 0 ,
- t einen Wert von grösser oder gleich 0,
- u Werte 1, 2 oder 3 und
- v Werte 1, 2 oder 3 bedeuten.

2. Organosilylfunktionalisierte Partikel (PS) nach Anspruch 1, bei denen die Atome ausgewählt werden aus Silicium, Aluminium, Titan, Zirkon und Eisen.

3. Organosilylfunktionalisierte Partikel (PS) nach Anspruch 1 oder 2, welche Organopolysiloxanharze (PS) der allgemeinen Formel III sind,

5



wobei

- 10 R^7 Wasserstoff, einen gegebenenfalls halogensubstituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1-18 Kohlenstoffatomen,

k einen Wert von grösser oder gleich 0,

l einen Wert von grösser oder gleich 0,

m einen Wert von grösser oder gleich 0,

- 15 n einen Wert von grösser oder gleich 0,

die Summe aus $k + l + m + n$ einen Wert von 1 ergibt, und

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , u , v , s und t die bei der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen aufweisen.

- 20 4. Organosilylfunktionalisierte Partikel (PS) nach Anspruch 1 bis 3, bei denen R^5 einen C_1 - bis C_6 -Alkylrest oder einen Phenylrest bedeutet.

- 25 5. Organosilylfunktionalisierte Partikel (PS) nach Anspruch 1 bis 4, bei denen R^6 einen C_1 - bis C_6 -Alkylrest oder einen Phenylrest bedeutet.

6. Organosilylfunktionalisierte Partikel (PS) nach Anspruch 1 bis 5, bei denen R^1 eine Methyl- oder Ethylgruppe ist.

30

7. Organosilylfunktionalisierte Partikel (PS) nach Anspruch 1 bis 6, bei denen R^3 einen C_1 - bis C_6 -Alkylrest oder einen Phenylrest bedeutet.

8. Verfahren zur Herstellung der organosilylfunktionalisierten Partikel (PS) der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 bis 7, bei dem ein Partikel (POH) mit freien Funktionen, die ausgewählt werden aus Metall-OH und Si-OH mit Silan der allgemeinen Formel II,



- umgesetzt wird, wobei A, R^1 , R^2 , R^3 und v die bei der allgemeinen Formel I angegebenen Bedeutungen aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/003450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F7/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 03/035252 A (MERCK PATENT GMBH ; WASSERMANN BIRGIT CORINNA (DE); EBERLE THOMAS (DE)) 1 May 2003 (2003-05-01) page 5, line 31; claims 2,3,6,9 -----	1,2,4,6, 8
X	WO 00/22052 A (HARTMANN EBERHARD ; MEHNERT REINER (DE); GLAESEL HANS JUERGEN (DE); HI) 20 April 2000 (2000-04-20) page 3, line 7 - page 14, line 30; claims 9,10 page 9, line 25 - page 10, line 12 -----	1-4,6,8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 May 2004

Date of mailing of the international search report

30/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/003450

Patent document cited in search report		Publication date		- patent family member(s)	Publication date
WO 03035252	A	01-05-2003	DE	10151914 A1	30-04-2003
			WO	03035252 A1	01-05-2003
<hr/>					
WO 0022052	A	20-04-2000	DE	19846660 A1	13-04-2000
			AT	257499 T	15-01-2004
			AU	772101 B2	08-04-2004
			AU	6336699 A	01-05-2000
			CA	2347415 A1	20-04-2000
			DE	59908265 D1	12-02-2004
			WO	0022052 A1	20-04-2000
			EP	1123354 A1	16-08-2001
			JP	2002527565 T	27-08-2002
			US	6720072 B1	13-04-2004
<hr/>					

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003450

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F7/18

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 03/035252 A (MERCK PATENT GMBH ; WASSERMANN BIRGIT CORINNA (DE); EBERLE THOMAS (DE)) 1. Mai 2003 (2003-05-01) Seite 5, Zeile 31; Ansprüche 2,3,6,9	1,2,4,6, 8
X	WO 00/22052 A (HARTMANN EBERHARD ; MEHNERT REINER (DE); GLAESEL HANS JUERGEN (DE); HI) 20. April 2000 (2000-04-20) Seite 3, Zeile 7 - Seite 14, Zeile 30; Ansprüche 9,10 Seite 9, Zeile 25 - Seite 10, Zeile 12	1-4,6,8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Mai 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/003450

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03035252	A	01-05-2003	DE	10151914 A1	30-04-2003
			WO	03035252 A1	01-05-2003
<hr/>					
WO 0022052	A	20-04-2000	DE	19846660 A1	13-04-2000
			AT	257499 T	15-01-2004
			AU	772101 B2	08-04-2004
			AU	6336699 A	01-05-2000
			CA	2347415 A1	20-04-2000
			DE	59908265 D1	12-02-2004
			WO	0022052 A1	20-04-2000
			EP	1123354 A1	16-08-2001
			JP	2002527565 T	27-08-2002
			US	6720072 B1	13-04-2004
<hr/>					

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

BEST AVAILABLE COPY